

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :

2 774 389

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

98 01157

⑤① Int Cl⁶ : C 11 D 3/50, B 01 J 13/04, C 08 J 3/12, A 61 K 7/46

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 02.02.98.

③⑦ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 06.08.99 Bulletin 99/31.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦② Inventeur(s) : GUERIN GILLES, JOUBERT DANIEL
et MORVAN MIKEL.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

⑤④ GRANULES DISPERSABLES DANS L'EAU COMPRENANT UN PARFUM DANS UNE MATRICE
HYDROSOLUBLE OU HYDRODISPERSABLE ET LEUR PROCÉDE DE PRÉPARATION.

⑤⑦ Granulés dispersables dans l'eau, comprenant
- au moins un parfum hydrophobe (P), sous forme de
gouttelettes, finement divisé dans et encapsulé par une ma-
trice organique solide hydrosoluble ou hydrodispersable
(MO), choisie parmi
* les polypeptides (PP) d'origine végétale ou synthétique
* les polyélectrolytes (PE) appartenant à la famille des
polyacides faibles
* les oses, osides ou polyholosides (O)
* ou leurs mélanges.
- et au moins un agent émulsifiant (AE) à l'interface gout-
telette/ matrice.

Procédé de préparation en deux étapes, desdits granu-
lés, la première étape consistant à préparer une émulsion
dans l'eau comprenant au moins un parfum hydrophobe (P),
au moins un agent émulsifiant (AE) et ladite matrice organi-
que hydrosoluble ou hydrodispersable (MO), la deuxième
étape consistant à sécher ladite émulsion jusqu'à formation
d'un granulé.

Utilisation des granulés comme agent parfumant en cos-
métique ou détergence.

FR 2 774 389 - A1



**GRANULES DISPERSABLES DANS L'EAU COMPRENANT UN PARFUM
DANS UNE MATRICE HYDROSOLUBLE OU HYDRODISPERSABLE
ET LEUR PROCEDE DE PREPARATION**

5 La présente invention a pour objet des granulés dispersables dans l'eau, comprenant au moins un parfum dans une matrice polymère organique hydrosoluble ou hydrodispersable, leur procédé de préparation, leur utilisation comme agent parfumant dans les compositions détergentes ou cosmétiques et les compositions détergentes pour le linge ou cosmétiques comprenant lesdites particules.

10 Le parfumage des compositions détergentes de lavage, notamment de lavage du linge, requiert un certain nombre de contraintes, plus ou moins importantes selon les objectifs technico-économiques et de marketing du formulateur.

 Un des premiers problèmes posés est de trouver un mode d'addition et de répartition adéquat du parfum liquide sur la poudre détergente.

15 Généralement le parfum est pulvérisé finement, en continu, sur la poudre formulée, complète, qui transite dans un transporteur quelconque, entre le lieu de fabrication et le lieu de conditionnement. Les transports pneumatiques peuvent être mis à profit pour cette opération, ou bien les systèmes "air lift". Il est nécessaire que la lessive formulée soit suffisamment refroidie, en particulier quand le procédé de fabrication est un procédé par atomisation, et que le système de mélange permette un minimum de perte de la substance parfumée, qui est des composants les plus onéreux de la formulation. Le respect du dosage (% de parfum par rapport à la poudre) est un des éléments difficile à maîtriser et qu'il faut chercher à améliorer aussi bien pour des problèmes de coût que pour des problèmes de constance de qualité.

20 La mise en forme solide-particulaire de la composition peut représenter une première amélioration à ce niveau du procédé de fabrication des lessives.

 Un autre problème du parfumage des lessives est celui de la stabilité du parfum (et de l'ensemble des "notes" qu'il libère) au cours du stockage de la lessive dans son emballage.

30 En effet, les composants des lessives sont eux-mêmes très variés et leurs natures chimiques sont très différentes et peuvent être agressives, voire incompatibles avec la composition parfumée, qui renferme des composants chimiquement fragiles.

 Les lessives modernes contiennent souvent des systèmes de blanchiment basés sur des produits libérant de l'eau oxygénée, puis de l'oxygène actif. C'est là l'élément le plus

35 déstabilisant pour les parfums.

 L'alcalinité des compositions est également un facteur de dégradation du parfum.

Des produits très absorbants comme le silices, les argiles, les zéolithes peuvent absorber sélectivement et plus ou moins fortement le parfum ou l'un de ses composants et de cette manière contribuer à le modifier ou à l'altérer.

De même, l'eau de cristallisation, l'eau libre, les surfactants, les séquestrants, qui sont
5 toujours présents dans les compositions détergentes peuvent interférer négativement avec les compositions parfumées.

Un troisième problème, ou une troisième exigence, rencontré dans le domaine du parfumage des lessives, est le fait que la perception de l'odeur choisie, qui est un des modes de reconnaissance de la lessive par l'acheteur, doit être effective à tous les
10 cycles de vie de la lessive, et même au delà.

En particulier, l'odeur du parfum, ou tout au moins une fraction de cette odeur, doit être perceptible dans le magasin où est présentée la lessive à l'achat, durant la durée de vie du paquet (même ouvert), durant le lavage lui même, à partir de la machine à laver, durant les opérations de séchage, de repassage et de rangement des articles lavés,
15 dans l'armoire de rangement, et enfin au cours du porté ou de l'usage du linge.

Une telle série d'exigence n'est évidemment pas facile à satisfaire, mais parmi les moyens qu'il faut déployer pour tendre à cette satisfaction, l'enrobage et l'encapsulation, qui améliorent la stabilité au stockage et peuvent permettre dans certaines conditions, un relargage du parfum pendant le lavage, sont un des moyens les plus importants et les
20 plus efficaces.

Plusieurs modes de mise en forme solide des parfums ont été tentés dans le passé ou très récemment par les fabricants de parfums ou les fabricants de lessives pour résoudre tout ou partie de ces problèmes.

L'un des premiers moyens est d'utiliser les propriétés absorbantes de certains supports poreux, tels les silices, les argiles, les zéolithes naturelles ou synthétiques, les
25 amidons, la carboxyméthylcellulose, l'urée, les phosphates minéraux solubles ...

Mais les inconvénients de ces modes de mise en forme sont nombreux, notamment le fait de diviser et d'étaler le parfum sur des très grandes surfaces de contact, d'augmenter ainsi les risques d'oxydation en même temps que la surface d'échange
30 entre le parfum et l'air, et aussi le risque de faire une rétention sélective d'un ou plusieurs composants, avec restitution d'une odeur modifiée.

La simple absorption permet la mise en forme solide, mais est souvent insuffisante pour la protection du parfum pendant les stockages. On doit avoir recours en outre à un enrobage de l'ensemble parfum/support.

35 Un autre mode de mise en forme est l'usage de produits à structure moléculaire particulière permettant de créer une cavité d'accueil pour les parfums, par exemple les produits tels les cyclodextrines. L'inconvénient, outre le coût, est la difficulté à introduire

des compositions complexes basées sur des produits de masse molaire et d'encombrement stériques très différents et dissemblables.

Des matrices organiques composées de PEG ou de paraffines de masse moléculaire suffisante pour être solides à température ordinaire, ont aussi été proposées
5 pour solidifier les compositions parfumées, avec des avantages mais aussi des inconvénients, notamment celui de ne relâcher que partiellement le parfum ou encore le fait de devoir utiliser des phases fondues des produits enrobants.

Egalement des méthodes sophistiquées et difficile à contrôler comme les techniques de micro encapsulation par polycondensation interfaciale ont été avancées
10 pour obtenir des parfums encapsulés, mais leur coût et leur complexité n'a pas facilité leur développement.

Enfin, l'usage de microcapsules préformées, soit minérales soit polymériques, éventuellement mécaniquement friables a aussi été envisagé, sans grande réussite commerciale, probablement pour des raisons économiques.

15 La Demanderesse a trouvé une mise en forme solide dispersable dans l'eau, des parfums liquides, par encapsulation par une matrice protectrice qui se localise à l'extérieur des gouttellettes de parfum finement divisé ; de cette manière, ladite matrice enrobe le parfum, le protège en même temps qu'elle permet le passage à l'état solide.

Un premier objet de l'invention consiste en des granulés dispersables dans l'eau,
20 comprenant

- au moins un parfum hydrophobe (P), sous forme de gouttelettes, finement divisé dans et encapsulé par une matrice organique solide hydrosoluble ou hydrodispersable (MO), choisie parmi

- * les polypeptides (PP) d'origine végétale ou synthétique hydrosolubles ou
25 hydrodispersables

- * les polyélectrolytes (PE) appartenant à la famille des polyacides faibles

- * les oses, osides ou polyholosides hydrosolubles ou hydrodispersables (O)

- * ou leurs mélanges.

- et au moins un agent émulsifiant (AE) à l'interface gouttelette/matrice.

30 Pour une bonne réalisation de l'invention, lesdits granulés dispersables dans l'eau, comprennent

- de 5 à 90 %, de préférence de 25 à 70 % de leur poids, de parfum (P),

- de 5 à 90 %, de préférence de 25 à 70 % de leur poids, de matrice organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO),

35 - de 0,02 à 20 %, de préférence de 0,1 à 10 % de leur poids, d'agent émulsifiant (AE), lesdits pourcentages étant exprimés en poids de matière sèche.

Lesdites gouttelettes peuvent présenter une granulométrie moyenne de l'ordre de 0,1 à 10µm, de préférence de l'ordre de 0,2 à 5 µm.

On entend par "parfum", soit une essence parfumée, soit plus généralement une composition complexe obtenue à l'aide de nombreux produits odorants en mélange et de produits excipients qui en assurent l'homogénéité.

Lesdits parfums selon l'invention sont des composés isotropes et hydrophobes. Leur solubilité dans l'eau à pH 7 ne dépasse pas 10% en poids.

Le mélange de produits odorants peut comprendre un grand nombre de constituants, choisis de façon à obtenir les notes parfumées désirées pour l'utilisation, le public et le marché visés. On trouve généralement des produits naturels (par exemple essences végétales ou animales obtenues par extraction à la vapeur ou par extraction alcoolique, qui sont eux-mêmes déjà des mélanges) ou des produits synthétiques qui peuvent être des cétones aliphatiques ou aromatiques, des aldéhydes aliphatiques ou aromatiques, des produits de condensation des aldéhydes et des amines, des lactones aromatiques ou aliphatiques, des éthers ou esters aromatiques ou aliphatiques, des alcools aliphatiques de masse moléculaires variées, des hydrocarbures saturés ou insaturés linéaires, cycliques ou aromatiques, terpéniques, polynucléaires ou non.

Les compositions de parfums les plus sophistiquées peuvent renfermer jusqu'à une centaine d'ingrédients.

A titre d'exemple de composé odorant, on peut citer :

- 20 l'aldéhyde hexyl cinnamique, le 2-méthyl-3(para-tert-butylphényl)-propionaldéhyde
- le 7-acétyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,1,6,7-tetraméthyl naphtalène
- le benzyl salicylate ; la 7-acétyl-1,1,3,4,4,6-hexaméthyl tetraline
- le para-tert-butyl cyclohexyl acétate
- le méthyl dihydro jasmonate ; le beta-naphtol méthyl ether
- 25 la méthyl beta-naphtyl cétone ; le 2-méthyl-2-(para-iso-propylphényl)-propionaldéhyde
- le 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexaméthyl-cyclopenta-gamma-2-benzopyrane
- le dodecahydro-3a,6,6,9a-tetraméthylnaphto[2,1b]bifurane ; l'anisaldéhyde
- la coumarine ; le cédrool ; la vanilline ; le cyclopentadecanolide
- le tricyclodécényl acétate ; le tricyclodécénylpropionate ; le phénylethylalcool
- 30 le terpinéol ; le linalool ; le linalyl acétate ; le géraniol ; le nérol
- le 2-(1,1-diméthyléthyl)cyclohexanol acétate ; le benzyl acétate ; les terpenes (orange)
- l'eugénol ; le diéthylphtalate
- les huiles essentielles, résines ou résinoïdes (huile d'orange, citron, patchouli, baume du Pérou, Olibanum résinoïde, styrax, coriandre, lavandin, lavande ...)
- 35 D'autres exemples de composés odorants sont décrits dans H 1468 (United States Statutory Invention Registration).

Parmi les polypeptides (PP) de synthèse hydrosolubles ou hydrodispersables pouvant constituer la matrice, on peut mentionner les homopolymères et copolymères

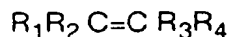
dérivés de la polycondensation d'acides aminés, notamment de l'acide aspartique et glutamique ou des précurseurs desdits aminodiacides, et hydrolyse. Ces polymères peuvent être aussi bien des homopolymères dérivés de l'acide aspartique ou glutamique que des copolymères dérivés de l'acide aspartique et de l'acide glutamique en proportions quelconques, ou des copolymères dérivés de l'acide aspartique et / ou glutamique et d'aminoacides autres. Parmi les aminoacides copolymérisables, on peut citer la glycine, l'alanine, la leucine, l'isoleucine, la phényl alanine, la méthionine, l'histidine, la proline, la lysine, la sérine, la thréonine, la cystéine ...

Parmi les polypeptides (PP) d'origine végétale, on peut mentionner les protéines d'origine végétale hydrosolubles ou hydrodispersables. Elles sont de préférence hydrolysées ; leur degré d'hydrolyse est préférentiellement inférieur à 40%.

Parmi les protéines d'origine végétale, on peut citer à titre indicatif les protéines provenant des graines protéagineuses notamment celles de pois, de féverole, de lupin, de haricot, et de lentille ; les protéines provenant de grains de céréales notamment celles du blé, de l'orge, du seigle, du maïs, du riz, de l'avoine, et du millet ; les protéines provenant des graines oléagineuses notamment celles du soja, de l'arachide, du tournesol, du colza, et de la noix de coco ; les protéines provenant des feuilles notamment de luzerne, et d'orties ; et les protéines provenant d'organes végétaux de réserves enterrées notamment celle de pomme de terre, et de betterave.

La protéine d'origine végétale provient plus particulièrement du soja ou du blé.

Le polyélectrolyte (PE) peut être choisi parmi ceux issus de la polymérisation de monomères qui ont la formule générale



formule dans laquelle R_i , identiques ou différents, représentent H, CH_3 , CO_2H , $(CH_2)_nCO_2H$ avec $n = 0$ à 4.

A titre d'exemples non limitatifs, on peut citer les acides acrylique, méthacrylique, maléique, fumarique, itaconique, crotonique.

Conviennent également les copolymères obtenus à partir des monomères répondant à la formule générale précédente et ceux obtenus à l'aide de ces monomères et d'autres monomères, en particulier les dérivés vinyliques comme les alcools vinyliques et les amides copolymérisables comme l'acrylamide ou le méthacrylamide. On peut également citer les copolymères obtenus à partir d'alkyle vinyl éther et d'acide maléique ainsi que ceux obtenus à partir de vinyl styrène et d'acide maléique qui sont notamment décrits dans l'encyclopédie KIRK-OTTMER intitulé "ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY" - Volume 18 - 3 ème édition - Wiley interscience publication - 1982.

Les polyélectrolytes préférés présentent un degré de polymérisation faible. La masse moléculaire en poids des polyélectrolytes est plus particulièrement inférieure à 20000 g/mole. De préférence, elle est comprise entre 1000 et 5000 g/mole.

5 Parmi les oses on peut mentionner les aldoses tels que le glucose, le mannose, le galactose, le ribose, et les cétooses tels que le fructose.

Les osides sont des composés qui résultent de la condensation, avec élimination d'eau, de molécules d'oses entre elles ou encore de molécules d'oses avec des molécules non glucidiques. Parmi les osides on préfère les holosides qui sont formés par la réunion de motifs exclusivement glucidiques et plus particulièrement les
10 oligoholosides (ou oligosaccharides) qui ne comportent qu'un nombre restreint de ces motifs, c'est-à-dire un nombre en général inférieur ou égal à 10. A titre d'exemples d'oligoholosides, on peut mentionner le saccharose, le lactose, la cellobiose, le maltose et la tréhalose.

Les polyholosides (ou polysaccharides) hydrosolubles ou hydrodispersables sont
15 fortement dépolymérisés ; ils sont décrits par exemple dans l'ouvrage de P. ARNAUD intitulé "cours de chimie organique", Gaultier-Villars éditeurs, 1987. Plus particulièrement, ces polyholosides ont une masse moléculaire en poids inférieure à 20000 g/mole.

A titre d'exemple non limitatif de polyholosides fortement dépolymérisés, on peut
20 citer le dextran, l'amidon, la gomme xanthane et les galactomannanes tels que le guar ou la caroube, ces polysaccharides présentant de préférence un point de fusion supérieur à 100°C et une solubilité dans l'eau comprise entre 50 et 500g/l.

Les agents émulsifiants (AE) pouvant être présents, sont des émulsifiants non-ioniques, ioniques ou amphotères.

25 Parmi les émulsifiants non-ioniques, on peut citer notamment les dérivés polyoxyalkylénés comme

- les alcools gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les triglycérides éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les acides gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- 30 - les esters de sorbitan éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les amines grasses éthoxylées ou éthoxy-propoxylées
- les di(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les tri(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les alkyls phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés

35 Le nombre de motifs oxyéthylène (OE) et/ou oxypropylène (OP) de ces tensio-actifs non ioniques varie habituellement de 2 à 100 selon la HLB (balance hydrophilie/lipophilie) souhaitée. Plus particulièrement, le nombre de motifs OE et/ou OP

se situe entre 2 et 50. De préférence, le nombre de motifs OE et/ou OP est compris entre 10 et 50.

5 Les alcools gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés comprennent généralement de 6 à 22 atomes de carbone, les motifs OE et OP étant exclus de ces nombres. De préférence, ces motifs sont des motifs éthoxylés.

10 Les triglycérides éthoxylés ou éthoxy-propoxylés peuvent être des triglycérides d'origine végétale ou animale (tels que le saindoux, le suif, l'huile d'arachide, l'huile de beurre, l'huile de graine de coton, l'huile de lin, l'huile d'olive, l'huile de poisson, l'huile de palme, l'huile de pépin de raisin, l'huile de soja, l'huile de ricin, l'huile de colza, l'huile de coprah, l'huile de noix de coco et sont de préférence éthoxylés.

Les acides gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés sont des esters d'acide gras (tels que par exemple l'acide oléique, l'acide stéarique), et sont de préférence éthoxylés.

15 Les esters de sorbitan éthoxylés ou éthoxy-propoxylés sont des esters du sorbitol cyclisés d'acide gras comprenant de 10 à 20 atomes de carbone comme l'acide laurique, l'acide stéarique ou l'acide oléique, et sont de préférence éthoxylés.

Le terme triglycéride éthoxylé vise dans la présente invention, aussi bien les produits obtenus par éthoxylation d'un triglycéride par l'oxyde d'éthylène que ceux obtenus par transestérification d'un triglycéride par un polyéthylèneglycol.

20 De même, le terme acide gras éthoxylé inclue aussi bien les produits obtenus par éthoxylation d'un acide gras par l'oxyde d'éthylène que ceux obtenus par transestérification d'un acide gras par un polyéthylèneglycol.

Les amines grasses éthoxylés ou éthoxy-propoxylés ont généralement de 10 à 22 atomes de carbone, les motifs OE et OP étant exclus de ces nombres, et sont de préférence éthoxylés.

25 Les alkylphénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés sont généralement 1 ou 2 groupes alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant 4 à 12 atomes de carbone. A titre d'exemple on peut citer notamment les groupes octyles, nonyles ou dodécyles.

A titre d'exemples de tensio-actifs non ioniques du groupe des alkylphénols éthoxy ou éthoxy-propoxylés, des di(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés et des tri(phényl-1 éthyl) phénols éthoxy ou éthoxy-propoxylés, on peut citer notamment le di(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 5 motifs OE, le di(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 10 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 16 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 20 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 25 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 40 motifs OE, les tri(phényl-1 éthyl)phénols éthoxy-propoxylés avec 25 motifs OE + OP, le nonylphénol éthoxylé avec 2 motifs OE, le nonylphénol éthoxylé avec 4 motifs OE, le nonylphénol éthoxylé avec 6 motifs OE, le nonylphénol éthoxylé avec 9 motifs OE, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 25 motifs OE + OP, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 30 motifs

OE + OP, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 40 motifs OE + OP, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 55 motifs OE + OP, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 80 motifs OE + OP.

5 Parmi les émulsifiants anioniques, on peut citer les sels hydrosolubles d'alkylsulfates, d'alkyléthersulfates, les alkyliséthionates et les alkyltaurates ou leurs sels, les alkylcarboxylates, les alkylsulfosuccinates ou les alkylsuccinamates, les alkylsarcosinates, les dérivés alkylés d'hydrolysats de protéines, les acylaspartates, les phosphates esters d'alkyle et/ou d'alkyléther et/ou d'alkylaryléther.

10 Le cation est en général un métal alcalin ou alcalino-terreux, tels que le sodium, le potassium, le lithium, le magnésium, ou un groupement ammonium NR_4^+ avec R, identiques ou différents, représentant un radical alkyle substitué ou non par un atome d'oxygène ou d'azote.

Parmi les émulsifiants cationiques, on peut citer les halogénures d'alkyldiméthylbenzylammonium, les halogénures d'alkyldiméthyléthylammonium ...

15 Parmi les émulsifiants amphotères, on peut citer les alkyl-bétaïnes, les alkyldiméthylbétaïnes, les alkylamidopropylbétaïnes, les alkylamido-propyldiméthylbétaïnes, les alkyltriméthyl-sulfobétaïnes, les dérivés d'imidazoline tels que les alkylamphoacétates, alkylamphodiacétates, alkylampho-propionates, alkyl-amphodipropionates, les alkylsultaïnes ou les alkylamidopropyl-hydroxysultaïnes, les
20 produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines, les dérivés amphotères des alkylpolyamines comme l'Amphionic XL[®] commercialisé par Rhône-Poulenc, Ampholac 7T/X[®] et Ampholac 7C/X[®] commercialisés par Berol Nobel, les protéines ou hydrolysats de protéines.

25 Un deuxième objet de l'invention consiste en un procédé de préparation en deux étapes, de granulés dispersables dans l'eau, comprenant
- au moins un parfum hydrophobe (P), sous forme de gouttelettes, finement divisé dans et encapsulé par une matrice organique solide hydrosoluble ou hydrodispersable (MO), choisie parmi

30 * les polypeptides (PP) d'origine végétale ou synthétique hydrosolubles ou hydrodispersables

* les polyélectrolytes (PE) appartenant à la famille des polyacides faibles

* les oses, osides ou polyholosides hydrosolubles ou hydrodispersables (O)

* ou leurs mélanges.

- et au moins un agent émulsifiant (AE) à l'interface gouttelette/matrice,

35 la première étape consistant à préparer une émulsion dans l'eau comprenant au moins un parfum hydrophobe (P), au moins un agent émulsifiant (AE) et ladite matrice organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO),

la deuxième étape consistant à sécher ladite émulsion jusqu'à formation d'un granulé.

Le terme "hydrophobe" est synonyme de solubilité dans l'eau à pH 7 ne dépassant pas 10% en poids.

Les quantités relatives de parfum (P), d'agent émulsifiant (AE) et de matrice organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO) mises en oeuvre sont telles que

- 5 ladite émulsion, exprimée en sec, comprend
- de 5 à 90 %, de préférence de 25 à 70 % de leur poids, de parfum hydrophobe (P),
 - de 5 à 90 %, de préférence de 25 à 70 % de leur poids, de matrice organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO),
 - de 0,02 à 20 %, de préférence de 0,1 à 10 % de leur poids, d'agent émulsifiant (AE),
- 10 lesdits pourcentages étant exprimés en poids de matière sèche.

La quantité de matière sèche de l'émulsion est généralement comprise entre 10 et 70 % en poids et préférentiellement entre 20 et 60% en poids.

- On peut mettre en oeuvre toutes les méthodes de préparation d'émulsions connues de l'homme du métier et qui sont décrites dans "ENCYCLOPEDIA of
- 15 EMULSIONS TECHNOLOGY", volumes 1 à 3 de Paul BECHER édités par MARCEL DEKKER INC., 1983.

- Ainsi, la méthode dite d'émulsification en phase directe convient à la préparation des granulés selon l'invention. Il est rappelé brièvement que cette méthode consiste à préparer un mélange contenant l'eau, le ou les émulsifiants, la matrice (MO)
- 20 hydrosoluble ou hydrodispersable, puis à introduire le parfum sous forme liquide, sous agitation.

On peut aussi préparer l'émulsion en mettant en oeuvre des broyeurs colloïdaux tels que MENTON GAULIN et MICROFLUIDIZER (MICROFLUIDICS).

- La granulométrie moyenne de l'émulsion est en général comprise entre 0,1 et 10
- 25 micromètres et préférentiellement entre 0,2 et 5 micromètres.

L'émulsification peut être réalisée à une température voisine de la température ambiante, bien que des températures plus faibles ou plus élevées soient envisageables.

La seconde étape du procédé de préparation selon l'invention consiste à sécher l'émulsion ainsi formulée pour obtenir des granulés.

- 30 La méthode mise en oeuvre pour éliminer l'eau de l'émulsion et obtenir des granulés peut être effectuée par tout moyen connu de l'homme du métier.

Conviennent par exemple la lyophilisation, qui correspond à une étape de congélation, suivie d'une étape de sublimation, ou bien encore le séchage par atomisation.

- 35 Ces modes de séchage, et plus particulièrement celui par atomisation, sont particulièrement indiqués car ils permettent de conserver l'émulsion en l'état et d'obtenir directement des granulés. Les protéines d'origine végétale hydrosolubles ou

hydrodispersables sont particulièrement bien adaptées au séchage par atomisation, car elles particulièrement stables.

5 Le séchage par atomisation peut s'effectuer de manière habituelle dans tout appareil connu tel que par exemple une tour d'atomisation associant une pulvérisation réalisée par une buse ou une turbine avec un courant de gaz chaud.

Les conditions de mise en oeuvre sont fonction de la nature de la matrice, de la thermosensibilité du parfum et de l'atomiseur utilisé ; ces conditions sont généralement telles que la température de l'ensemble du produit au cours du séchage ne dépasse pas 150°C, de préférence ne dépasse pas 110°C.

10 D'une façon inattendue, le séchage par atomisation dans un courant de gaz chaud se fait sans altération du parfum.

Il est à noter que des additifs, tels que les agents antimottants peuvent être incorporés aux granulés au moment de cette seconde étape de séchage. On recommande d'utiliser une charge choisie notamment parmi le carbonate de calcium, le 15 kaolin, la silice, la bentonite ...

Les particules composites obtenues sont redispersables dans l'eau.

La libération du parfum, lors de la remise en dispersion peut être contrôlée par le choix de la matrice organique (MO), en choisissant une matrice à solubilité progressive ou lente.

20 Un autre objet de l'invention consiste en l'utilisation desdits granulés dispersables comme agent parfumant dans les compositions cosmétiques et notamment dans les compositions détergentes pour le lavage du linge (lavage industriel ou ménager). Selon l'invention, lesdits granulés peuvent être utilisés à raison d'environ 0,01 à 0,5% de préférence de 0,05 à 0,2% en poids par rapport à la composition détergente.

25 Un dernier objet de l'invention consiste en des compositions cosmétiques et notamment en des compositions détergentes pour le lavage du linge (lavage industriel ou ménager), comprenant lesdits granulés dispersables à base de parfum.

Selon l'invention, les compositions détergentes peuvent contenir environ 0,01 à 0,5% de préférence de 0,05 à 0,2% de leur poids de granulés dispersables à base 30 parfum.

Les compositions détergentes selon l'invention, comprennent au moins un agent tensioactif, en quantité généralement de l'ordre de 5 à 60% en poids, de préférence de 8 à 50% en poids.

35 Parmi ceux-ci, on peut citer les agents tensioactifs anioniques ou non-ioniques habituellement utilisés dans le domaine de la détergence pour le lavage du linge.

Les compositions détergentes faisant l'objet de l'invention, peuvent en outre comprendre des additifs usuels, comme des adjuvants de détergence ("builders") minéraux ou organiques, en quantité telle que la quantité totale d'adjuvant de

détergence soit de l'ordre de 5 à 80% du poids de ladite composition, de préférence de 8 à 40% en poids, des agents anti-salissures, des agents antiredéposition, des agents de blanchiment, des agents de fluorescence, des agents supprimeurs de mousses, des agents adoucissants, des enzymes et autres additifs.

5

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

Exemple 1 :

- Réalisation d'une émulsion de parfum dans une solution aqueuse de protéine de soja -

10 On prépare un mélange de composition suivante

FP940 (hydrolysate de proteine de soja de degré d'hydrolyse inférieur à 5%, de Protein Technologies International)	0,6 partie en poids (en sec)
parfum	29,6 parties en poids
Eau permutée	69,8 parties en poids

par addition de parfum à une solution aqueuse à 5% en poids de FP940.

Le taux de matière sèche est de 30,2%.

15 Le mélange est d'abord pré-émulsionné à l'aide d'un de l'appareil Ultra Turrax T25 durant 1 minute à 9500 t/mn.

L'émulsion proprement dite est réalisée au moyen d'un microfluidiseur (M110T de Microfluidics) dans les conditions suivantes : Pression : 600 bars - 3 passages dans le microfluidiseur - Bain d'eau froide en sortie du microfluidiseur.

20 L'émulsion obtenue présente une granulométrie resserrée avec un diamètre médian (d50) de 1,3 µm.

- Incorporation de la matrice de protéine de soja -

On incorpore à l'émulsion préparée la même protéine végétale (FP940 de Protein Technologies International) comme matrice polypeptidique.

La composition de l'émulsion formulée est la suivante :

25

FP940 (hydrolysate de proteine de soja de degré d'hydrolyse inférieur à 5%, de Protein Technologies International) (émulsifiant)	0,47 partie en poids (en sec)
parfum	22,95 parties en poids
FP940 (hydrolysate de proteine de soja de degré d'hydrolyse inférieur à 5%, de Protein Technologies International) (matrice)	22,48 parties en poids (en sec)
Eau permutée	54,10 parties en poids

Cette émulsion formulée présente 45,9 % de matière sèche et un diamètre médian (d50) de 1,3 µm.

La composition de cette émulsion correspond à un rapport pondéral en sec A/B de 51/49, rapport dans lequel A et B ont la signification suivante :

5 A = (parfum+protéine FP940 émulsifiant) / % total matière sèche X 100

B = protéine FP940 matrice/ % total matière sèche X100

- Séchage de l'émulsion formulée :

Cette émulsion est ensuite séchée par lyophilisation. Les granulés issus de ce traitement ont la composition suivante :

10

FP940 (hydrolysate de protéine de soja de degré d'hydrolyse inférieur à 5%, de Protein Technologies International) (émulsifiant)	1 partie en poids
parfum	50 parties en poids
FP940 (hydrolysate de protéine de soja de degré d'hydrolyse inférieur à 5%, de Protein Technologies International) (matrice)	49 parties en poids

La redispersion des granulés dans l'eau donne à nouveau une émulsion de parfum de distribution granulométrique assez homogène et de diamètre médian (d50) de 2,5 µm.

15

Exemple 2 :

- Réalisation d'une émulsion de parfum dans un alcool gras éthoxylé

On prépare un mélange de composition suivante :

20,0 % Parfum

20 1,2 % Synperonic A11 (alcool gras éthoxylé C13-C15 contenant en moyenne 11 OE)

78,8 % Eau permutée

présentant un extrait sec de 21,2%.

Le mélange est d'abord pré-émulsionné à l'ultra turrax T25 durant 1 minute à 9500 t/mn.

L'émulsion proprement dite est réalisée au moyen d'un microfluidiseur (M110T de
25 Microfluidics) dans les conditions suivantes : Pression : 500 bars - 3 passages dans le
microfluidiseur - Bain d'eau froide en sortie du microfluidiseur.

L'émulsion obtenue présente une granulométrie polydispersée avec un diamètre médian (d50) de 0,7 µm.

- Incorporation de la matrice d'acide polyacrylique :

30 La matrice incorporée à l'émulsion est un acide polyacrylique de masse molaire 2000 g/mol de Bevaloid.

La composition de l'émulsion formulée est la suivante :

18,6 % Parfum

1,1 % Synperonic A11 (émulsifiant)

4,9 % Acide polyacrylique Mw=2000 g/mol (matrice)

5 75,4 % Eau permutée

Son extrait sec est de 24,6 %.

La composition de l'émulsion ainsi formulée correspond à un rapport pondéral en sec A / B de 80/20 avec :

A= Parfum + Synperonic A11 / % total matière sèche X 100

10 B= Acide polyacrylique / % total matière sèche X 100

- Séchage de l'émulsion formulée :

Cette formulation est ensuite séchée par lyophilisation. Les granulés issus de ce traitement ont la composition suivante :

75,6 % Parfum

15 4,5 % Synperonic A11 (émulsifiant ou dispersant)

19,9 % Acide polyacrylique (matrice)

La redispersion des granulés dans l'eau donne à nouveau une émulsion de parfum de distribution granulométrique polydisperse avec un diamètre médian (d50) de 1,5 mm.

20 Suivant les conditions de stockage, il peut être nécessaire d'ajouter une silice dans les proportions suivantes :

66,70 % Parfum

4,00 % Synperonic A11 (émulsifiant ou dispersant)

17,55 % Acide polyacrylique (matrice)

11,75 % Silice Tixosil T38A (Rhône - Poulenc)

25

REVENDICATIONS

- 1) Granulés dispersables dans l'eau, comprenant
- au moins un parfum hydrophobe (P), sous forme de gouttelettes, finement divisé dans et encapsulé par une matrice organique solide hydrosoluble ou hydrodispersable (MO), choisie parmi
 - * les polypeptides (PP) d'origine végétale ou synthétique hydrosolubles ou hydrodispersables
 - * les polyélectrolytes (PE) appartenant à la famille des polyacides faibles
 - * les oses, osides ou polyholosides hydrosolubles ou hydrodispersables (O)
 - * ou leurs mélanges.
 - et au moins un agent émulsifiant (AE) à l'interface gouttelette/matrice.

- 2) Granulés selon la revendication 1), caractérisés en ce qu'ils comprennent
- de 5 à 90 %, de préférence de 25 à 70 % de leur poids, de parfum (P),
 - de 5 à 90 %, de préférence de 25 à 70 % de leur poids, de matrice organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO),
 - de 0,02 à 20 %, de préférence de 0,1 à 10 % de leur poids, d'agent émulsifiant (AE), lesdits pourcentages étant exprimés en poids de matière sèche.

- 3) Granulés selon la revendication 1) ou 2), caractérisés en ce que les gouttelettes présentent une granulométrie moyenne de l'ordre de 0,1 à 10 μ m, de préférence de l'ordre de 0,2 à 5 μ m.

- 4) Granulés selon l'une quelconque des revendications 1) à 3), caractérisés en ce que le parfum (P) comprend des produits odorants naturels ou synthétiques à base de cétones aliphatiques ou aromatiques, aldéhydes aliphatiques ou aromatiques, produits de condensation des aldéhydes et des amines, lactones aromatiques ou aliphatiques, éthers ou esters aromatiques ou aliphatiques, alcools aliphatiques, hydrocarbures saturés ou insaturés linéaires, cycliques ou aromatiques, terpéniques, polynucléaires ou non.

- 5) Granulés selon l'une quelconque des revendications 1) à 4), caractérisés en ce que les polypeptides (PP) sont choisis parmi
- les homopolymères ou copolymères de synthèse dérivés de la polycondensation d'acides aminés ou de précurseurs d'acides aminés, préférentiellement de l'acide aspartique et/ou glutamique ou de leurs précurseurs, et hydrolyse

- les protéines d'origine végétale, notamment du soja ou du blé, de préférence hydrolysées avec un degré d'hydrolyse inférieur à 40%

5 6) Granulés selon l'une quelconque des revendications 1) à 4), caractérisés en ce que les polyélectrolytes (PE) sont choisis parmi les polyacides faibles de masse moléculaire en poids inférieure à 20000 g/mole, de préférence comprise entre 1000 et 5000 g/mole.

10 7) Granulés selon l'une quelconque des revendications 1) à 6), caractérisés en ce que l'agent émulsifiant (AE) est non-ionique, anionique, cationique ou amphotère.

8) Granulés selon la revendication 7), caractérisés en ce que l'agent émulsifiant (AE) est non-ionique et choisi parmi les agents tensioactifs polyoxyalkylénés.

15 9) Granulés selon la revendication 7), caractérisés en ce que l'agent émulsifiant (AE) est amphotère et choisi parmi les protéines et hydrolysats de protéines.

10) Procédé de préparation en deux étapes, de granulés dispersables dans l'eau, comprenant

20 - au moins un parfum hydrophobe (P), sous forme de gouttelettes, finement divisé dans et encapsulé par une matrice organique solide hydrosoluble ou hydrodispersable (MO), choisie parmi

* les polypeptides (PP) d'origine végétale ou synthétique hydrosolubles ou hydrodispersables

25 * les polyélectrolytes (PE) appartenant à la famille des polyacides faibles

* les oses, osides ou polyholosides hydrosolubles ou hydrodispersables (O)

* ou leurs mélanges.

- et au moins un agent émulsifiant (AE) à l'interface gouttelette/matrice,

la première étape consistant à préparer une émulsion dans l'eau comprenant au moins
30 un parfum hydrophobe (P), au moins un agent émulsifiant (AE) et ladite matrice organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO),

la deuxième étape consistant à sécher ladite émulsion jusqu'à formation d'un granulé.

35 11) Procédé selon la revendication 10), caractérisé en ce que les quantités relatives de parfum (P), d'agent émulsifiant (AE) et de matrice organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO) mises en oeuvre sont telles que ladite émulsion, exprimée en sec, comprenne

- de 5 à 90 %, de préférence de 25 à 70 % de leur poids, de parfum hydrophobe (P),

- de 5 à 90 %, de préférence de 25 à 70 % de leur poids, de matrice organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO),
- de 0,02 à 20 %, de préférence de 0,1 à 10 % de leur poids, d'agent émulsifiant (AE), lesdits pourcentages étant exprimés en poids de matière sèche.

5

12) Procédé selon la revendication 10) ou 11), caractérisé en ce que la quantité de matière sèche de l'émulsion est comprise entre 10 et 70 % en poids et préférentiellement entre 20 et 60% en poids.

10

13) Procédé selon l'une quelconque des revendications 10) à 12), caractérisé en ce que la granulométrie moyenne de l'émulsion est comprise entre 0,1 et 10 micromètres et préférentiellement entre 0,2 et 5 micromètres.

15

14) Procédé selon l'une quelconque des revendications 10) à 13), caractérisé en ce que le parfum (P), l'agent émulsifiant (AE) et la matrice organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO) sont choisis parmi ceux mentionnés aux revendications 4), 5), 6), 7), 8) ou 9).

20

15) Procédé selon l'une quelconque des revendications 10) à 14), caractérisé en ce que le séchage de la dispersion est réalisé par lyophilisation ou par atomisation.

16) Procédé selon l'une quelconque des revendications 10) à 15), caractérisé en ce que des agents antimottants sont introduits pendant l'étape de séchage.

25

17) Utilisation dans les compositions cosmétiques ou les compositions détergentes pour le lavage du linge, des granulés faisant l'objet des revendications 1) à 9) ou obtenues selon le procédé faisant l'objet des revendications 10) à 16) comme agent parfumant.

30

18) Compositions cosmétiques comprenant lesdits granulés faisant l'objet des revendications 1) à 9) ou obtenues selon le procédé faisant l'objet des revendications 10) à 16).

35

19) Compositions détergentes pour le lavage du linge comprenant lesdits granulés faisant l'objet des revendications 1) à 9) ou obtenues selon le procédé faisant l'objet des revendications 10) à 16).

20) Utilisation selon la revendication 17) ou compositions détergentes selon la revendication 19), caractérisées en ce que les granulés sont mis en oeuvre à raison d'environ 0,01 à 0,5% de préférence de 0,05 à 0,2% par rapport auxdites compositions détergentes.

REPUBLIQUE FRANÇAIS

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 552611
FR 9801157

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US 3 681 248 A (F. E. GOULD; T. H. SHEPHERD) 1 août 1972 * exemples 2-7 *	1
A	EP 0 385 534 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 5 septembre 1990 * page 3, ligne 56 - page 6, ligne 49 *	1, 10, 17, 19
A	WO 97 29176 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 14 août 1997 * page 7, ligne 13 - page 8, ligne 5 * * page 9, ligne 7 - ligne 15 * * page 11, ligne 14 - ligne 28 *	1, 10, 17, 19
A	EP 0 397 246 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 14 novembre 1990 * exemples *	1, 10, 17, 19
A	WO 97 11151 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 27 mars 1997 * revendications; exemples *	1, 10, 17, 19
A	WO 94 19449 A (QUEST INTERNATIONAL B. V.) 1 septembre 1994 * revendications *	1, 10, 17, 19
A	WO 94 19448 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 1 septembre 1994 * page 7, alinéa 3 - page 9, alinéa 5 *	1, 10, 17, 19
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C11D

3

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)

Date d'achèvement de la recherche

21 septembre 1998

Examineur

Ketterer, M

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
& : membre de la même famille, document correspondant

